

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/045794 A1(51) 国際特許分類⁷:

B22F 1/00

(74) 代理人: 内藤 俊太, 外(NAITO,Shunta et al.); 〒103-0001 東京都 中央区日本橋小伝馬町 16-8 共同ビル(小伝馬町) 恒和特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/014556

(22) 国際出願日:

2003年11月17日 (17.11.2003)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-333988

2002年11月18日 (18.11.2002) JP

特願 2002-333989

2002年11月18日 (18.11.2002) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): シービーエムエムアジア株式会社 (CBMM ASIA CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒107-0052 東京都港区赤坂4丁目1番地4号赤坂中西ビル別館1階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今草倍正名 (IMAGUMBAI,Masana) [JP/JP]; 〒107-0052 東京都港区赤坂4丁目1番地4号赤坂中西ビル別館1階 シービーエムエムアジア株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: Nb-Al ALLOY POWDER AND METHOD FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電解コンデンサ用Nb-Al合金粉末及びその製造方法、並びに電解コンデンサ

(57) Abstract: An Nb-Al alloy powder for an electrolytic capacitor which is an Nb-Al alloy powder for use as a material of an anode of an electrolytic capacitor through the formation of a dielectric layer on the surface thereof, characterized in that it comprises a fine dendrite structure containing NbAl₃, Nb₂Al, Nb₃Al or Nb as a primary component and, being present around said dendrite structure, a matrix comprising an eutectic structure composed of two substances selected from among NbAl₃, Nb₂Al, Nb₃Al and Nb or Al. The Nb-Al alloy powder can provide an electrolytic capacitor which has a stable dielectric layer and exhibits a great capacity and a high dielectric strength.(57) 要約: 本発明は、誘電体層が安定であり、コンデンサ容量が大きく、耐圧の高い電解コンデンサを構成することができる電解コンデンサ用Nb-Al合金粉末を提供することを目的としている。本発明の電解コンデンサ用Nb-Al合金粉末は、表面に誘電体層を形成することで電解コンデンサの陽極体として用いられるNb-Al合金粉末であって、NbAl₃、Nb₂Al、Nb₃Al、又はNbを主体とする微細デンドライト組織と、該デンドライト組織を取り囲む、NbAl₃、Nb₂Al、Nb₃Al、又はNbから選ばれる2種よりなる共晶状組織、又はAlからなるマトリクスとを有することを特徴とする。

WO 2004/045794 A1

明細書

電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末及びその製造方法、並びに電解コンデンサ

5

技術分野

本発明は、電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末及びこれを用いた電解コンデンサに関するものである。

10 背景技術

近年、電子機器等に搭載されるコンデンサにおいては、小型で大容量かつ、適正な価格と安定した供給が確保されるものが求められている。この用途の電解コンデンサとしては、その陽極体にタンタル粉末の焼結体を用いたものが比較的小型で容量が大きく、コンデンサ性能にも優れるため好んで使用されている。しかし、上記タンタルコンデンサは極めて高価でしかも市場では安定した供給に対する不信感が強く、とくに、コンデンサ容量の大きな製品では必然的にタンタルの使用量が大きくなるのでタンタルを使わない新しいコンデンサ電極材料を求める動向が近年とみに高まって来ている。

そこで、タンタル以外の金属材料を使って電解コンデンサの小型大容量化を実現するために、酸化物の誘電率が望ましくはタンタルより大きくて価格が安く、しかも供給の安定性に不安のないものとしてニオブを電解コンデンサの陽極体に適用する試みが盛んに行われている（特開昭55-157226号公報等）。さらに、ニオブとアルミニウムからなる合金粉末あるいは該合金箔を陽極体の構成材料として用いることが、特開昭60-66806、特開昭60-216530、あるいは、特開平1-124212号公報に提案されている。しかしながら、上記の文献に記載の構成を備えた陽極体を用

いた電解コンデンサでは、ニオブ単体からなる粉末の場合、ニオブ酸化物からなる誘電体層が熱的に不安定であり、ハンダリフロー処理後の漏れ電流特性がタンタルコンデンサに比して悪化し易いという問題点がある。また、特開昭60-66806等に示されている方法によるニオブとアルミニウム合

5 金では合金酸化皮膜の熱的安定性は高いものの、ニオブの濃度が十分に高くないためにその酸化皮膜の誘電率が十分には高くはなく、急冷法による薄帯を素材をそのまま使用するために、タンタル粉やニオブ粉末に比べて十分な比表面積の確保ができないために高い容量のコンデンサには適していないという問題点があり、実用化する上での障害となっていた。

10 本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みて成されたものであって、誘電体層が安定であり、コンデンサ容量が大きく、耐圧の高い電解コンデンサを構成することができる電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末を提供することを目的としている。

15 また本発明は、誘電体層の誘電率を高い酸化物とするためにNbの濃度を高め、加えて、Nb-A1を基本成分とし第三の元素を単独または複数添加することによってコンデンサ容量が大きく、耐圧の高い電解コンデンサを構成することができる電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末を提供することを目的としている。

20 また本発明は、上記電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末を用いた電解コンデンサを提供することを目的としている。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、表面に誘電体層を形成25 することで電解コンデンサの陽極体として用いられるNb-A1合金粉末であって、Nb₁A₁、Nb₂A₁、Nb₃A₁、又はNbを主体とする微細デン

ドライト組織と、該デンドライト組織を取り囲む、Nb₁₃、Nb₂A₁、Nb₃A₁、又はNbから選ばれる2種よりなる共晶状組織、又はA₁からなるマトリクスとを有することを特徴とする。

このような構成とすることに加えて微細な粉末とすることで、本発明のNb₁-A₁合金粉末は、電解コンデンサの陽極体として用いる金属焼結体を作製するためのタンタル等の1次粉よりもより高い耐圧と高い容量のコンデンサ材料とすることが可能である。

また上記構成を備えた本発明のNb₁-A₁合金粉末によれば、表面に形成される誘電体層が、ニオブ酸化物とアルミニウム酸化物とを含むものとなり、高い誘電率を有すると共に、ニオブ酸化物単体の誘電体層よりも安定であり、漏れ電流も小さくすることができる。

さらに、本発明のNb₁-A₁合金粉末は、上記のマトリクス部分のみを部分的又は全体的に除去することで、微細デンドライト組織を主要部とする多孔質粉末を容易に作製可能であるという利点を有しており、このような多孔質粉末を電解コンデンサの陽極体に適用することで、表面積が広く、かつ誘電体層の耐圧が高い、高性能の電解コンデンサを構成することができる。

本発明の電解コンデンサ用Nb₁-A₁合金粉末は、前記Nb₁-A₁合金のアルミニウム含有量が4.6質量%以上9.0質量%以下であり、Nb₁₃を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むA₁のマトリクスとを有する構成とすることができる。かかる合金粉末によれば、A₁マトリックスをエッチングにより容易に除去することができるため、多孔質粉末を作製した際に、さらに表面積の大きいコンデンサ用合金粉末が得られる。

本発明の電解コンデンサ用Nb₁-A₁合金粉末は、前記Nb₁-A₁合金のアルミニウム含有量が2.7質量%以上4.6質量%未満であり、Nb₁₃を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むN

Nb_3 と Nb_2Al との共晶状マトリクスとを有する構成とすることができる。

本発明の電解コンデンサ用 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金粉末は、前記 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金のアルミニウム含有量が14質量%以上27質量%未満であり、 Nb_2Al を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲む Nb_3 と Nb_2Al との共晶状マトリクスとを有する構成とすることができる。
5

本発明の電解コンデンサ用 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金粉末は、前記 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金のアルミニウム含有量が10質量%以上14質量%未満であり、 Nb_3Al を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲む Nb_3Al と Nb_2Al の共晶状組織からなるマトリクスとを有する構成とすることができる。
10

本発明の電解コンデンサ用 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金粉末は、前記 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金のアルミニウム含有量が10質量%未満であり、 Nb を主体とする前記デンド
15 ライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲む Nb_3Al と Nb との共晶状マトリクスとを有する構成とすることができる。

次に、本発明の電解コンデンサ用 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金粉末は、前記 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金にタンタル、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、モリブデン、バリウム、ストロンチウム、ポロンから選ばれる1種以上の元素が添加された構成
20 とすることもできる。これら元素を $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金に添加することで、電解コンデンサを構成した際に表面に形成される誘電体層の非誘電率を著しく向上させる効果が得られる。

ここにおいて、本発明の電解コンデンサ用 $\text{Nb}-\text{Al}$ 合金粉末は、上記添加元素の含有量が、3質量%以下であることが好ましい。3質量%を越える
25 添加量とするとその陽極酸化物被膜の誘電体特性が不安定となり、また耐圧の高い条件下で漏れ電流が増大を招き、上記効果を得られない。

次に、本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、Nb-A1合金に不純物として含まれる鉄の含有量が、100 ppm以下である構成とすることが好ましい。不純物として含まれる鉄の含有量が100 ppmを越えると、電解コンデンサの陽極体を構成した際に表面に形成される誘電体層の耐5圧が低下するため好ましくない。

次に、本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、前記微細デンダライト組織の樹枝間隔（太さ）が3 μm以下である構成とすることが好ましい。このような構成とすることで、粉末の表面積を拡大し、大容量の電解コンデンサを作製することができる。特にエッチングによりマトリクスを除去10して多孔質粉末を作製した場合に粉末の表面積をより拡大することができる。

本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末においては、嵩密度が2.8 g/cm³以上5.0 g/cm³以下とすることが好ましい。

本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末においては、比表面積を1～10 m²/gとすることが好ましい。

15 本発明の電解コンデンサは、先に記載の本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末を焼結した陽極体を備えたことを特徴としている。このような構成とすることで、小型大容量の電解コンデンサを提供することができる。

次に、本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末の製造方法は、表面に誘電体層を形成することで電解コンデンサの陽極体として用いられるNb20-A1合金粉末の製造方法であって、アルミニウム含有量が27質量%以上90質量%以下のNb-A1溶融金属を急冷して、内部に樹枝間隔が3 μm以下の微細デンダライト組織を有するNb-A1合金の粉体又は薄帯を作製することを特徴とする。

上記製造方法によれば、エッチングを施すことにより容易に表面積を拡大25することができ、前記マトリクス又はデンダライト相の部分が優先的にエッチングされ、前記デンダライト組織が残った多孔質部が形成される。このよ

うにして作製したNb-A1合金粉末は、微細な粒子で表面積が広く、また、表面に酸化物の誘電体層を形成した場合に高い誘電率が得られるので、電解コンデンサの小型大容量化を実現することができる。

次に、本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末の製造方法において
5 は、前記溶融金属の急冷によりNb-A1合金の粉体又は薄帯を作製する工程における冷却速度を、10³℃/秒以上とすることが好ましい。冷却速度を上記範囲とすることで、上記粉体又は薄帯中に微細なデンドライト組織を効率よく形成することができ、製造されるNb-A1合金粉末の表面積を大きくすることができる。また、前記冷却速度は、より好ましくは10⁴℃/秒以上である。
10

次に、本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末の製造方法においては、電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、前記粉体又は薄帯を粉碎して粉末化する工程を具備することもできる。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明に係る電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、Nb又はNb-A1金属間化合物を主体とし、樹枝状に延在する微細デンドライト組織と、このデンドライト組織の周囲を取り囲むNb-A1金属間化合物からなるマトリクスとを有する点に特徴を有している。このような結晶組織を有する構成
20 とすることで、極めて微細な粉末にまで容易に破碎することが可能であり、従来の電解コンデンサ用に用いられてきたタンタルの1次粉に比して大幅な粒径の微細化を実現し、これにより焼結体とした場合の表面積を向上させることができる。従って、本発明に係るNb-A1合金粉末を電解コンデンサに適用するならば、表面積が大きく、かつ表面に誘電体層を形成した際に高い誘電率を有する酸化物を形成することができるため、小型で大容量の電解コンデンサを実現することができる。
25

また、Nb₁₈を主体とする微細デンドライト組織と、この微細デンドライト組織を取り囲むNb₂A₁又はA₁からなるマトリクスとを有する本発明の電解コンデンサ用Nb—A₁合金粉末は、電解コンデンサの陽極体として用いた際に、粒子表面に形成される誘電体層を構成する酸化物が、ニオブ酸化物とアルミニウム酸化物とを含むものとなり、アルミニウムコンデンサに比して高い誘電率を有すると共に、ニオブ酸化物単体の誘電体層よりも格段に安定性に優れるものとなる。従って、上記本発明のNb—A₁合金粉末を電解コンデンサに適用するならば、小型で大容量の電解コンデンサを実現することができる。

10 また、現在電解コンデンサとして一般に用いられているTaに比してNbは安価であるため、Taコンデンサと同等の性能を有する電解コンデンサを安価に製造できるという利点もある。

次に、本発明に係る電解コンデンサ用Nb—A₁合金粉末の製造方法の一例について以下に説明する。

15 (1) 本発明に係るNb—A₁合金粉末を作製するには、まず、所定の組成を有するNb—A₁の溶融金属を用意する。本製造方法において前記組成は、任意の組成を選択することができる。

(2) 次に、上記溶融金属が用意できたならば、ガスマトマイズ法やRSR法（回転電極法）等により前記溶融金属を急冷凝固して粉体とするか又はいわゆるメルトスピニン法によって薄帯とする。そして、前記粉体又は薄帯を、例えばボールミルやジェットミルを用いて粉碎し、本発明に係る電解コンデンサ用Nb—A₁合金粉末を得る。さらに、前記急冷工程において得られた粉体や薄帯を水素化工程に供して水素化し、しかる後に粉碎工程に供するならば、さらに微細な合金粉末が得られる。

25 本発明に係る製造方法では、上記いずれの方法を用いる場合にも、冷却速度が10³℃／秒以上（より好ましくは10⁴℃／秒以上）となるように製造

条件を設定することが好ましい。冷却速度を上記範囲とすることで、上記粉体又は薄帯中に微細なデンドライト組織を効率よく形成することができ、製造されるNb-A1合金粉末の表面積を大きくすることができる。

以上の工程により、金属間化合物を主体とした微細デンドライト組織と、
5 このデンドライト組織を取り囲む金属間化合物のマトリクスを有する本発明の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末を製造することができる。

さらに、アルミニウム含有量が27質量%以上の本発明に係る電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末は、エッチングを施すことによって粉末の表面積を拡大し、コンデンサの容量を増大させることができる。具体的には、Nb
10 A1₃を主体とする微細デンドライト組織を取り囲むマトリクスをエッチングにより部分的、又は全体的に取り除くことで、上記デンドライト組織を骨格とする多孔質の粉末が得られる。

例えば、合金粉末のマトリクスがA1である場合には、エッチングは極めて容易であり、塩酸や硝酸等を含む一般に用いられているエッチング液により選択的にA1マトリクスを除去し、微細デンドライト組織を骨格とする多孔質粉末を形成することができる。また、NbA1₃を主体とする微細デンドライト組織とNbA1₃とNb₂A1の共晶状部分が共存する場合には、フッ硝酸等によりNbA1₃部分をエッチングすることで粉末の表面積を拡大することができ、大容量の電解コンデンサを構成し得る合金粉末とすることができる。
20

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

表1に示す〔実施例1〕はA1濃度が質量%で20%以上75%の例である。このうち、A1濃度が質量%で46%以上90%以下の組成範囲にある試料番号3、6の例については、Nb-A1合金粉末は初晶であるNbA1₃。

のデンドライト相とA 1マトリクスの組織からなる混合組織であり、塩酸や硝酸等のエッティング液によってエッティングするとA 1マトリクス相がエッティングされ表面積の著しい拡大がもたらされる。この粉末を焼結し化成処理を施すとタンタル粉末を凌ぐ大きなCV値とタンタル粉末よりも高い耐圧の素
5 子となる。

【表1】

| 試料番号 | 組成 | 粉体の作成プロセス | 粒径 $d_{50}\mu\text{m}$ | 焼結素子 嵩比重 gr/cm ³ | 化成 電圧 Vf | CV値 $\mu\text{FV/g}$ | 漏洩 電流 μA |
|------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | Nb-20%Al | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.2 | 4.5 | 40 | 80,000 | <0.3 |
| 2 | Nb-40%Al | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.5 | 4.2 | 100 | 43,000 | <0.3 |
| 3 | Nb-75%Al | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.5 | 3.9 | 240 | 16,000 | <0.5 |
| 4 | Nb-20%Al-3%Zr | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.4 | 4.4 | 120 | 33,000 | <0.5 |
| 5 | Nb-40%Al-5%Zr | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.3 | 4.2 | 240 | 14,000 | <0.5 |
| 6 | Nb-75%Al-5%Zr | 単ロールメルトスピン後粉碎 | 1.8 | 3.7 | 480 | 20,000 | <0.5 |

表2に示す〔実施例2〕はAl濃度が質量%で27%以上46%未満の例である。この範囲の組成の急冷アトマイズ粉は初晶であるNbAl₃のデンドライト相とNbAl₃とNb₂Alとの共晶状の組織からなる混合組織であり、フッ酸と硝酸の混合酸液によってエッティングするとNbAl₃相がエッティングされ表面積の著しい拡大がもたらされる。この粉末を焼結し化成処理を施すとタンタル粉末を凌ぐ大きなCV値とタンタル粉末よりも高い耐圧の素子となる。

【表2】

| 試料番号 | 組成 | 粉体の作成プロセス | 粒径 d ₅₀ μm | 焼結素子高比重 gr/cm ³ | 化成電圧 Vf | CV値 μFV/g | 漏洩電流 μA |
|------|---------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|------------|--------------|------------|
| 1 | Nb-35%Al | ガスアトマイズ 後エッティング | 35 | 3.5 | 120 | 16,000 | <0.5 |
| 2 | Nb-10%Ta-35%Al | RSR法 | 1.5 | 3.8 | 120 | 33,000 | <0.5 |
| 3 | Nb-3%Zr-35%Al | REP法後 に粉碎しエッティング | 1.5 | 3.2 | 120 | 28,000 | <0.5 |
| 4 | Nb-35%Al | ガスアトマイズ 後エッティング | 55 | 3.4 | 240 | 13,000 | <0.5 |
| 5 | Nb-10%Ta-35%Al | ガスアトマイズ 後エッティング | 50 | 3.9 | 240 | 12,000 | <0.5 |
| 6 | Nb-3%Zr-35%Al | REP法後 に粉碎しエッティング | 1.2 | 3.6 | 240 | 25,000 | <0.5 |
| 7 | Nb-10%Ta-30%Al | REP法後 | 1.3 | 3.2 | 240 | 32,000 | <0.5 |
| 8 | Nb-10%Ta-30%Al-5%Ba | REP法後 に粉碎しエッティング | 1.3 | 3.9 | 480 | 20,000 | <0.1 |
| 9 | Nb-10%Ta-30%Al-3%Sr | REP法後 に粉碎しエッティング | 1.2 | 3.9 | 400 | 16,000 | <0.1 |

表3に示す〔実施例3〕はNb濃度が質量%で14%以上27%未満の例である。この範囲の組成の急冷アトマイズ粉は初晶であるNb₂Alの дендрит相とNbAl₃とNb₂Alとの共晶状の組織からなる混合組織であり、フッ酸と硝酸の混合酸液によってエッチングするとNb₂Al相がエッチングされ表面積の著しい拡大がもたらされる。この粉末を焼結し化成処理を施すとタンタル粉末を凌ぐ大きなCV値とタンタル粉末よりも高い耐圧の素子となる。

【表3】

| 試料番号 | 組成 | 粉体の作成プロセス | 粒径 $d_{50} \mu\text{m}$ | 焼結素子 嵩比重 gr/cm ³ | 化成 電圧 Vf | CV値 $\mu\text{FV/g}$ | 漏洩 電流 μA |
|------|---------------|------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | Nb-20%Al | REP法後に粉碎しエッチング | 1.2 | 3.6 | 120 | 35,000 | <0.5 |
| 2 | Nb-20%Al | ガスアトマイズ後粉碎しエッチング | 1.7 | 3.8 | 120 | 47,000 | <0.5 |
| 3 | Nb-20%Al | RSR法後粉碎しエッチング | 1.5 | 3.7 | 120 | 38,000 | <0.5 |
| 4 | Nb-20%Al | ガスアトマイズ後粉碎しエッチング | 5.5 | 3.1 | 120 | 22,000 | <0.5 |
| 5 | Nb-20%Al-5%Ba | REP法後に粉碎しエッチング | 1.2 | 3.6 | 240 | 40,000 | <0.5 |

表4に示す〔実施例4〕はNb濃度が質量%で10%以上14%未満の例である。この範囲の組成の急冷アトマイズ粉は初晶であるNb₃Alのデンダライト相とNb₃AlとNb₂Alとの共晶状の組織からなる混合組織であり、水素吸蔵処理をして粉碎すると微細な粉体とすことができ表面積の著しく大きな焼結素子を得ることができる。この焼結素子は化成処理を施すとタンタル粉末を凌ぐ大きなCV値とタンタル粉末よりも高い耐圧の素子となる。

【表4】

| 試料番号 | 組成 | 粉体の作成プロセス | 粒径 $d_{50} \mu\text{m}$ | 焼結素子 嵩比重 gr/cm ³ | 化成 電圧 Vf | CV値 $\mu\text{FV/g}$ | 漏洩 電流 μA |
|------|---------------|------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | Nb-12%Al | RSR法後に粉碎しイッキング | 1.3 | 3.6 | 24 | 145,000 | <0.5 |
| 2 | Nb-12%Al | ガスアトマイズ後粉碎しイッキング | 1.6 | 3.8 | 80 | 51,000 | <0.5 |
| 3 | Nb-12%Al | RSR法後粉碎しイッキング | 1.6 | 3.7 | 120 | 29,000 | <0.5 |
| 4 | Nb-5%Ta-12%Al | ガスアトマイズ後粉碎しイッキング | 5.2 | 3.1 | 120 | 35,000 | <0.5 |
| 5 | Nb-12%Al-5%Ba | RSR法後に粉碎しイッキング | 1.1 | 3.6 | 240 | 24,000 | <0.5 |

表5に示す〔実施例5〕はNb濃度が質量%で10%未満の例である。この範囲の組成の急冷アトマイズ粉は初晶であるNbのデンドライト相とNb₃AlとNbとの共晶状の組織からなる混合組織であり、水素吸蔵処理をして粉碎すると微細な粉体とことができ表面積の著しく大きな焼結素子を得
5 ことができる。この焼結素子は化成処理を施すとタンタル粉末を凌ぐ大きなCV値とタンタル粉末よりも高い耐圧の素子となる。

【表5】

| 試料番号 | 組成 | 粉体の作成プロセス | 粒径 d ₅₀ μm | 焼結素子 嵩比重 gr/cm ³ | 化成 電圧 Vf | CV値 μFV/g | 漏洩 電流 μA |
|------|--------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------|----------------|
| 1 | Nb-7%Al | RSR法後に粉碎しイッティング | 1.1 | 3.6 | 80 | 75,000 | <0.5 |
| 2 | Nb-7%Al | ガスアトマイズ後粉碎しイッティング | 1.4 | 3.8 | 80 | 65,000 | <0.5 |
| 3 | Nb-7%Al | RSR法後粉碎しイッティング | 1.5 | 3.7 | 120 | 30,000 | <0.5 |
| 4 | Nb-5%Ta-7%Al | ガスアトマイズ後粉碎しイッティング | 2.2 | 4.1 | 120 | 32,000 | <0.5 |
| 5 | Nb-7%Al-5%Ba | RSR法後に粉碎しイッティング | 1.1 | 3.6 | 240 | 25,000 | <0.5 |

産業上の利用可能性

10 以上詳細に説明したように、本発明の電解コンデンサ用Nb-Al合金粉末は、表面に誘電体層を形成することで電解コンデンサの陽極体として用いられるNb-Al合金粉末であって、Nb₃Al、Nb₂Al、Nb₃Al、又はNbを主体とする微細デンドライト組織と、該デンドライト組織を取り囲む、Nb₃Al、Nb₂Al、Nb₃Al、又はNbから選ばれる2種よりなる

共晶状組織、又はA 1 からなるマトリクスとを有する構成とされたことで、極めて微細な粉末とすることができます。また、表面に形成される誘電体層が、ニオブ酸化物とアルミニウム酸化物とを含むものとなり、高い誘電率を有すると共に、ニオブ酸化物単体の誘電体層よりも安定であり、漏れ電流も小さくすることができる。従って、係る粉末によれば、従来のタンタル焼結体よりも高い耐圧を有し、大容量の電解コンデンサを構成し得る焼結体を極めて容易に作成することが可能である。

また、本発明に係るNb-A 1 合金粉末をエッティングして上記マトリクスを部分的に除去するならば、極めて微細なデンドライト組織を骨格とする多孔質粉末を作製することができるため、表面積を大幅に拡大し、コンデンサ容量を向上させることができる。

請求の範囲

1. 表面に誘電体層を形成することで電解コンデンサの陽極体として用いられるNb-A1合金粉末であって、

5 NbAl₃、Nb₂A1、Nb₃A1、又はNbを主体とする微細デンドライト組織と、該デンドライト組織を取り囲む、NbAl₃、Nb₂A1、Nb₃A1、又はNbから選ばれる2種よりなる共晶状組織、又はA1からなるマトリクスとを有することを特徴とする電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

10 2. 前記Nb-A1合金のアルミニウム含有量が、46質量%以上90質量%以下であり、

NbAl₃を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むA1のマトリクスとを有することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

15 3. 前記Nb-A1合金のアルミニウム含有量が、27質量%以上46質量%未満であり、

NbAl₃を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むNbAl₃とNb₂A1との共晶状マトリクスとを有することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

20 4. 前記Nb-A1合金のアルミニウム含有量が、14質量%以上27質量%未満であり、

Nb₂A1を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むNbAl₃とNb₂A1との共晶状マトリクスとを有することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

25 5. 前記Nb-A1合金のアルミニウム含有量が、10質量%以上14質量%未満であり、

Nb₃A1を主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むNb₃A1とNb₂A1の共晶状組織からなるマトリクスとを有することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

5 6. 前記Nb-A1合金のアルミニウム含有量が、10質量%以下であり、Nbを主体とする前記デンドライト組織と、該デンドライト組織の周囲を取り囲むNb₃A1とNbとの共晶状マトリクス、あるいはNb₃A1を主体とするマトリックスとを有することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

10 7. 前記Nb-A1合金にタンタル、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、モリブデン、バリウム、ストロンチウム、ボロンから選ばれる1種以上の元素が添加されたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

8. 前記添加元素の含有量が、3質量%以下であることを特徴とする請求
15 項7に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

9. 前記Nb-A1合金に不純物として含まれる鉄の含有量が、100p
pm以下であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

10. 前記微細デンドライト組織の太さが、3μm以下であることを特徴
20 とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用Nb-A1合金粉末。

11. 請求項1ないし10に記載のNb-A1合金粉末を焼結した陽極体を備えたことを特徴とする電解コンデンサ。

12. 表面に誘電体層を形成することで電解コンデンサの陽極体として用い
25 られるNb-A1合金粉末の製造方法であって、
アルミニウム含有量が27質量%以上90質量%以下のNb-A1溶融金

属を急冷して、内部に樹枝間隔が $3 \mu\text{m}$ 以下の微細デンドライト組織を有する Nb - Al 合金の粉体又は薄帯を作製することを特徴とする電解コンデンサ用 Nb - Al 合金粉末の製造方法。

- 1 3. 前記溶融金属の急冷により Nb - Al 合金の粉体又は薄帯を作製する工程における冷却速度を、 10^3°C/s 以上とすることを特徴とする請求項 1 2 に記載の電解コンデンサ用 Nb - Al 合金粉末の製造方法。
- 1 4. 前記薄帯を粉碎して粉末化する工程を具備することを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の電解コンデンサ用 Nb - Al 合金粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 60-066806 A (Nippon Condenser Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 April, 1985 (17.04.85), Claims; page 2, lower right column; page 3, upper right column (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 01-124212 A (Nichicon Corp.), 17 May, 1989 (17.05.89), Claims; page 2, lower part; page 3, upper left column (Family: none) | 1-14 |
| Y | US 3564348 A (Sprague Electric Co.), 16 February, 1971 (16.02.71), Column 2, lines 24 to 30 (Family: none) | 1-14 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2003 (10.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14556

C (Continuation): DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 06-053087 A (Nippon Steel Corp.), 25 February, 1994 (25.02.94), (Family: none) | 1-14 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int C17 B22F1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int C17 B22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------|------------------|
| | 次頁参照 | |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.03

国際調査報告の発送日 24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正

4K 7454



電話番号 03-3581-1101 内線 6729

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| Y | JP 60-066806 A (日本コンデンサ工業 株式会社) 1985. 04. 17 請求項、2頁右下欄 3頁右上欄 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | JP 01-124212 A (ニチコン株式会社) 1989. 05. 17 請求項、2頁下段、3頁左上欄 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | US 3564348 A (Sprague Electric Company) 1971. 02. 16) 2欄24-30行 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | JP 06-053087 A (新日本製鐵 株式会社) 1994. 02. 25 ((ファミリーなし)) | 1-14 |